



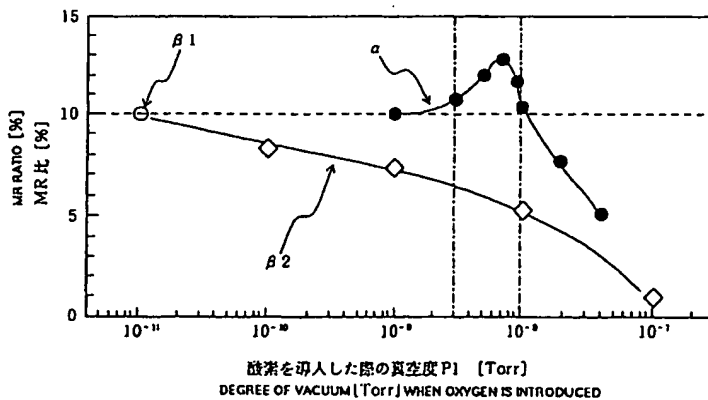
PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 H01F 41/18</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO00/65614</p> <p>(43) 国際公開日 2000年11月2日(02.11.00)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/02148</p> <p>(22) 国際出願日 1999年4月22日(22.04.99)</p> <p>(71) 出願人 ; および (72) 発明者 高橋 研(TAKAHASHI, Migaku)[JP/JP] 〒982-0222 宮城県仙台市太白区人來田2丁目20-2 Miyagi, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 采山和弘(UNEYAMA, Kazuhiro)[JP/JP] 屋上公二郎(YAGAMI, Koujirou)[JP/JP] 角田匡清(TSUNODA, Masakiyo)[JP/JP] 〒980-0845 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 東北大学大学院 工学研究科内 Miyagi, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 福森久夫(FUKUMORI, Hisao) 〒102-0074 東京都千代田区九段南4丁目5番11号 富士ビル2F Tokyo, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 CN, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>

(54) Title: METHOD FOR FORMING MAGNETORESISTANCE EFFECT FILM

(54) 発明の名称 磁気抵抗効果膜の製造方法



(57) Abstract

A method for forming a magnetoresistance effect film, enabling manufacture of a magnetoresistive device having a high MR ratio by improving the flatness of the interfaces between layers without deteriorating the crystallinity of a multilayer film. The method for forming a magnetoresistance effect film including a free magnetization layer, a nonmagnetic layer, a fixed magnetization layer, and an antiferromagnetic layer on a predetermined substrate in order of mention or in the reverse order is characterized by comprising at least the step of disposing the substrate in a film-forming chamber, lowering the ultimate degree of vacuum in the film-forming chamber below 10<sup>-10</sup> Torr, introducing at least an oxygen-containing gas (a) into the film-forming chamber, changing the degree of vacuum in the film-forming chamber to a constant pressure in a range from 3x10<sup>-9</sup> Torr to 1x10<sup>-8</sup> Torr, introducing a gas (b) consisting of Ar, and sputtering a predetermined target using a mixture of the gases (a, b), so as to form the free magnetization layer under the nonmagnetic layer or forming both the fixed magnetization layer and the nonmagnetic layer.

(57)要約

積層膜の結晶性を劣化させずに、積層界面の平坦性を改善することにより、高いMR比を有する磁気抵抗素子の形成が可能な製造方法を提供する。

本発明に係る第一の磁気抵抗素子の製造方法は、所定の基体上に、自由磁化層、非磁性体層、固定磁化層及び反強磁性体層を順に又は逆に積層してなる磁気抵抗効果膜の製造方法であり、成膜室内に前記基体を配して、該成膜室内の到達真空度を $10^{-10}$ Torr台以下とした後、該成膜室内に少なくとも酸素を含むガスaを導入し、該成膜室内の真空度を $3 \times 10^{-9}$ Torr以上 $1 \times 10^{-8}$ Torr以下の一定圧力に変更してから、次にArからなるガスbを導入し、前記ガスaと前記ガスbの混合ガスを用いて、所定のターゲットをスパッタリングすることにより、前記非磁性体層の下に位置する前記自由磁化層又は前記固定磁化層と該非磁性体層とを形成する工程、を少なくとも有することを特徴とする。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AG	アンティグア・バーブーダ	DZ	アルジェリア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AL	アルバニア	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	LS	レソト	SK	スロヴァキア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GE	グルジア	MA	モロッコ	TD	チャード
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TR	トルコ
BY	ベラルーシ	GW	ギニア・ビサウ	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
CA	カナダ	HR	クロアチア	MN	モンゴル	TZ	タンザニア
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MR	モーリタニア	UA	ウクライナ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MW	マラウイ	UG	ウガンダ
CH	スイス	IE	アイルランド	MX	メキシコ	US	米国
CI	コートジボアール	IL	イスラエル	MZ	モザンビーク	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	IN	インド	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CN	中国	IS	アイスランド	NL	オランダ	YU	ユーゴスラヴィア
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NO	ノルウェー	ZA	南アフリカ共和国
CU	キューバ	JP	日本	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CY	キプロス	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CZ	チェッコ	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
DK	デンマーク	KR	韓国				

## 明細書

## 磁気抵抗効果膜の製造方法

## 5 技術分野

本発明は、磁気抵抗効果膜の製造方法に係る。より詳細には、積層膜の結晶性を劣化させることなく、積層界面の平坦性を改善できる磁気抵抗効果膜の製造方法に関する。本発明の製造方法で形成される磁気抵抗効果膜は、ハードディスク、フロッピーディスク、磁気テープ等書き込まれた磁気信号を再生するヘッド、及び磁気センサー等に好適に用いられる。

## 背景技術

磁気記録密度の向上に伴い、媒体に記録された信号磁界の読み出し用ヘッド（再生ヘッド）の形態は、磁界変化の時間微分を再生出力とする誘導型磁気ヘッドから、磁界強度を再生出力とする磁気抵抗効果型ヘッドへと移行しつつある。磁気抵抗効果型ヘッドに用いられる磁気抵抗効果素子としては当初、素子に通電する電流方向と磁化方向との角度により電気抵抗が変化する異方性磁気抵抗効果（AMR）を示すパーマロイ等の合金膜が用いられてきたが、近年AMRより大きな抵抗変化率を示す巨大磁気抵抗効果（GMR）がFe/Cr多層膜、Co/Cu多層膜等で発見され、GMRの磁気抵抗効果素子への応用が期待された。

このようなGMRの磁気抵抗素子の構造としては、上述したところの基体の表面上に、非磁性体層（スペーサ）を挟んで強磁性体層を複数回積層した構造体からなる人工格子型の他に、基体の表面上に、非磁性体層を挟んで強磁性体層を積層し、最後に設けた前記強磁性体層の表面上に反強磁性体層を形成した構造体からなるスピバルブ型が広く知られている。

いずれの型においても、GMRは、積層膜を構成する強磁性体層の層間における磁化方向の相対角度により電気抵抗が変化する現象であり、素子を流れる伝導電子が非磁性体層と強磁性体層との界面にて散乱される際に、電子のもつスピンの向き、及び強磁性体層の磁化方向により散乱のされ方が異なるというスピン依

存散乱と呼ばれる性質に起因して生じる界面現象である。このような現象を利用した積層膜においては、非磁性体層を介して相対する各強磁性体層に生じた磁化方向が反平行配列となる場合には高抵抗を示し、平行配列となる場合には低抵抗を示すことになる。

- 5 特開平4-358310号公報には、GMRを積層膜のうち、スピバルブ型の磁気抵抗効果素子を再生ヘッドに適用する技術が開示されており、既にハードディスク用磁気記録装置で実用化されている。

上述したように、スピバルブ型の磁気抵抗効果素子は基本的に4層からなる。すなわち、非磁性体層を挟んで2層の強磁性体層が設けられ、一方の強磁性体層には非磁性体層との接触面とは反対側の面に反強磁性体層が積層される。この反強磁性体層が積層された強磁性体層（一般に固定磁化層あるいはピン層と呼ばれる）に生じた磁化は、誘導される交換磁気異方性により磁化方向が一方向に固定されるため、外部磁界に対して磁化回転を起こさない。一方、反強磁性体層を積層せず、少なくとも固定磁化層及び非磁性体層を介して反強磁性体層と接する位置に設けた強磁性体層（一般に自由磁化層あるいはフリー層と呼ばれる）に生じた磁化は、外部磁界に対して自由に磁化回転する。

従って、上記構成の磁気抵抗効果素子をヘッドとして用いた場合、媒体に記録された信号を再生する際に、外部磁界となる媒体からの信号磁界に対して、固定磁化層の磁化方向と自由磁化層の磁化方向がなす相対角度が変化するため、スピ

20 ン依存散乱により抵抗変化し再生出力が得られる。

上記構成からなるスピバルブ型の磁気抵抗効果素子を有効に機能させるためには、固定磁化層に生じる磁化方向の安定した固定、すなわち交換磁気異方性の制御、及びスピ依存散乱の制御が重要となる。これらの制御性を高めるためには、積層膜の各層を構成する結晶粒子の結晶性を向上させるとともに、乱れの少ない積層界面を実現する必要がある。

特に、スピバルブ型の磁気抵抗効果素子は上述したように、界面現象であるスピ依存散乱を利用するため、その特性が積層膜の積層界面の状態に強く影響を受けると考えられる。従って、界面の粗さが大きい場合、その凹凸に起因する局所的な強磁性的相互作用が働くため、本来実現されなければならない磁化方向

の反平行配列が乱れ、スピン依存散乱が有効に作用せず、抵抗変化量が減少し、巨大磁気抵抗効果が抑制される。このため積層界面の平坦性の改善が強く求められていた。

本発明は、積層膜の結晶性を劣化させることなく、積層界面の平坦性を改善することにより、磁気信号の再生をより高感度に行える高いMR比を有する磁気抵抗素子の形成が可能な製造方法を提供することを目的とする。

#### 発明の開示

本発明に係る第一の磁気抵抗素子の製造方法は、所定の基体上に、自由磁化層、非磁性体層、固定磁化層及び反強磁性体層を順に又は逆に積層してなる磁気抵抗効果膜の製造方法であり、

成膜室内に前記基体を配して、該成膜室内の到達真空度を $10^{-10}$  Torr台以下とした後、該成膜室内に少なくとも酸素を含むガス

aを導入し、該成膜室内の真空度を $3 \times 10^{-9}$  Torr以上 $1 \times 10^{-8}$  Torr以下の一定圧力に変更してから、次にArからなるガスbを導入し、前記ガスaと前記ガスbの混合ガスを用いて、所定のターゲットをスパッタリングすることにより、前記非磁性体層の下に位置する前記自由磁化層又は前記固定磁化層と該非磁性体層とを形成する工程、を少なくとも有することを特徴としている。

上記第一の製造方法によれば、成膜室内の到達真空度を $10^{-10}$  Torr台以下とした後、所定量の酸素ガスを導入し、この酸素ガスとArガスを用いて非磁性体層の下に位置する自由磁化層又は固定磁化層と該非磁性体層とをスパッタ法にて形成することにより、これら3層は良好な結晶性は損なわずに、膜の表面粗さが抑制される。つまり、自由磁化層と非磁性体層の界面、あるいは固定磁化層と非磁性体層の界面における平坦性が改善され、磁気抵抗効果膜のMR比が増大する。この作用は、酸素を含むガスa導入後の真空度を $3 \times 10^{-9}$  Torr以上 $1 \times 10^{-8}$  Torr以下の範囲とした時に生ずる。なお、前記自由磁化層を多層膜とした場合は、該多層膜における全ての界面で上記平坦性効果が期待される。

本発明に係る第二の磁気抵抗素子の製造方法は、所定の基体上に、自由磁化層、非磁性体層、固定磁化層及び反強磁性体層を順に又は逆に積層してなる磁気

抵抗効果膜の製造方法であり、

前記自由磁化層上に前記非磁性体層が積層される場合は該自由磁化層を形成後に、又は、前記固定磁化層上に前記非磁性体層が積層される場合は該固定磁化層を形成後に、成膜室内に少なくとも酸素を含むガス a を導入し、該非磁性体層の下に位置する該自由磁化層又は該固定磁化層の表面の暴露量が 6 L 以上 20 L 以下、但し 1 L (ラングミュラー) =  $1 \times 10^{-6}$  Torr · sec、となるように、該自由磁化層又は該固定磁化層の表面を所定圧力の酸素雰囲気中に所定の時間暴露する工程、及び、前記暴露後の成膜室内に、前記ガス a に代えて Ar からなるガス b を導入し、前記ガス b を用いて、所定のターゲットをスパッタリングすることにより、前記暴露後の前記自由磁化層又は前記固定磁化層の表面上に前記非磁性体層を形成する工程、を少なくとも有することを特徴としている。

上記第二の製造方法によれば、自由磁化層又は固定磁化層の表面を成膜後に酸素雰囲気中に暴露させて該表面を微量部分酸化させた後、この微量部分酸化させた自由磁化層又は固定磁化層の表面上に非磁性体層を形成するので、界面の平坦性の劣化により強磁性体からなる 2 層間に、すなわち自由磁化層と固定磁化層との間に、局所的な強磁性的な結合が働き磁化の反平行配列を乱すが、微量の酸素雰囲気に暴露することにより、膜表面に部分的酸素吸着が起こり、その結果、物理的な界面の面粗度は同じでも、界面の凹凸による強磁性的な結合を低減するため、安定した磁化の反平行配列が実現されるので、磁気抵抗効果膜の MR 比が増大する。この作用は、非磁性体層の下に位置する自由磁化層又は固定磁化層の表面の暴露量を 6 L 以上 20 L 以下の範囲とした時に生ずる。なお、前記自由磁化層を多層膜とした場合は、該多層膜のうちに最上層すなわち非磁性体層と接して界面を形成する層に対して上記酸素雰囲気の暴露を行えば上記効果が期待される。

25

#### 図面の簡単な説明

図 1 は、本発明に係るスピバルブ型の磁気抵抗効果膜を示す模式的な断面図である。

図 2 は、本発明に係る磁気抵抗効果膜を作製するために用いたスパッタ成膜装

置を上方から見た模式的な平面図である。

図3は、酸素を導入した際の真空度P1と作製した磁気抵抗効果膜の磁気抵抗変化率(MR比)との関係を示すグラフである。

図4は、酸素を導入した際の真空度P1と作製した磁気抵抗効果膜の比抵抗、  
5 抵抗変化量及び磁気抵抗変化率(MR比)との関係を示すグラフである。

図5は、作製した磁気抵抗効果膜のX線回折プロファイルである。

図6は、酸素暴露量と作製した磁気抵抗効果膜の磁気抵抗変化率(MR比)との  
10 関係を示すグラフである。

図7は、酸素暴露量と作製した磁気抵抗効果膜の比抵抗、抵抗変化量及び磁気  
10 抵抗変化率(MR比)との関係を示すグラフである。

(符号の説明)

- 1 第一ロード室、
- 2 第二ロード室、
- 2 a、3 a、4 a、4 a'、5 a、6 a、7 a、7 a'、8 a 排気手段、
- 15 2 b、3 b、5 b、6 b、7 b、8 b ゲートバルブ、
- 3 前処理室、
- 4 搬送室、
- 5 第一成膜室、
- 6 第二成膜室、
- 20 7 第三及び第四成膜室、
- 8 第五成膜室、
- 10、11 基板の移動手段、
- 100 基体、
- 101 基板、
- 25 102 下地層、
- 103 自由磁化層、
- 104 第一の強磁性体層、
- 105 第二の強磁性体層、
- 106 非磁性体層、

- 107 固定磁化層、
- 108 反強磁性体層、
- 109 保護層。

## 5 発明を実施するための最良の形態

以下に実施例をあげて本発明をより詳細に説明するが、本発明がこれら実施例に限定されることはない。

### (実施例1)

本例では、図1(a)の構成からなるスピバルブ型の磁気抵抗効果膜(固定  
10 磁化層上に反強磁性体層が積層される場合: トップスピバルブ型と呼ぶ)を作  
製する際に、自由磁化層及び非磁性体層のみ、成膜室内を $10^{-11}$ Torr台の  
真空度まで減圧後、酸素( $O_2$ )ガスを導入して成膜室内の圧力を $1 \times 10^{-9}$   
 $9$ Torr $\sim 5 \times 10^{-8}$ Torrの一定圧力に変更してからアルゴン(Ar)ガ  
スを導入し、(Ar+ $O_2$ )混合ガスを用いてスパッタ法により形成した。一  
15 方、スピバルブ型の磁気抵抗効果膜を構成する他層、すなわち固定磁化層及び  
反強磁性体層はArガスのみ用いて形成した。

本例で作製したスピバルブ型の磁気抵抗効果膜[図1(a)]は、基板  
101/下地層102(Ta膜、膜厚5nm)/第一の強磁性体層104(Ni-  
Fe膜、膜厚3nm)/第二の強磁性体層105(Co膜、膜厚1nm)/非  
20 磁性体層106(Cu膜、膜厚2.5nm)/固定磁化層107(Co膜、膜厚  
2nm)/反強磁性体層108(Mn-Ir膜、膜厚5nm)/保護層109  
(Ta膜、膜厚5nm)からなる積層構造とした。

上記基板101としては熱酸化膜を表面に設けたSi(100)単結晶基板を  
用いた。本例では、この基板101の上に下地層102を設けたものを基体  
25 100とした。また上記積層構造では、第一の強磁性体層104及び第二の強磁  
性体層105が自由磁化層103を構成する。

なお、上記構成の磁気抵抗効果膜を作製するために用いた成膜装置は、特開平  
10-298745号公報において開示されている極高真空対応マルチスパッタ  
装置(日立造船製、型式HIMS-005)である。図2は、この成膜装置を上



方から見た模式的な平面図である。図2において、1は第一ロード室、2は第一ロード室の上方に配置された第二ロード室、3は前処理室、4は搬送室、5は第一成膜室、6は第二成膜室、7は第三及び第四成膜室、8は第五成膜室、10及び11は基板の移動手段である。また2a、3a、4a、4a'、5a、6a、7a、7a'及び8aは各室内を減圧する排気手段である。ここで、排気手段4aと4a'は搬送室4の下方(紙面裏側)に配置される。さらに2b、3b、5b、6b、7b及び8bは各室間に設けたゲートバルブを表す。

表1には、本例に係る磁気抵抗効果膜を製造する際の成膜条件を示した。

10 (表1)

	項 目	設 定 値
	〈クリーニング処理条件〉	
15	・ プロセスガス	Ar
	・ Arガス中の不純物濃度	1 (ppb) 以下
	・ プロセスガス圧力	3 (mTorr)
	・ 基板ホルダーの温度制御	少なくとも基板ホルダーを水冷
	〈共通の成膜処理条件〉	
20	・ 成膜方法	平行平板型スパッタリング法
	・ 基体表面の保持温度	20°C (基板ホルダーを水冷)
	・ プロセスガス	Ar、(Ar+O <sub>2</sub> )
	・ Arガス中の不純物濃度	1 (ppb) 以下
	・ 各室の到達真空度	10 <sup>-11</sup> ~10 <sup>-12</sup> Torr
25	(成膜室5)	
	下地層102及び保護層109	Ta膜(膜厚5nm)
	・ ターゲット	Ta(純度4N)
	・ プロセスガス	Ar
	・ プロセスガス圧力	1 (mTorr)

	(成膜室 6)	
	第一の強磁性体層 104	Ni-Fe 膜 (膜厚 3 nm)
	・ターゲット	78.5 wt% Ni-Fe (純度 4 N)
	・プロセスガス	(Ar + O <sub>2</sub> )
5	・O <sub>2</sub> 導入後の真空度 P <sub>1</sub>	$1 \times 10^{-9} \sim 5 \times 10^{-8}$ Torr
	・プロセスガス圧力	0.75 (mTorr)
	(成膜室 7)	
	①第二の強磁性体層 105	Co 膜 (膜厚 1 nm)
	・ターゲット	Co (純度 3 N)
10	・プロセスガス	(Ar + O <sub>2</sub> )
	・O <sub>2</sub> 導入後の真空度 P <sub>1</sub>	$1 \times 10^{-9} \sim 5 \times 10^{-8}$ Torr
	・プロセスガス圧力	0.6 (mTorr)
	②非磁性体層 106	Cu 膜 (膜厚 2.5 nm)
	・ターゲット	Cu (純度 6 N)
15	・プロセスガス	(Ar + O <sub>2</sub> )
	・O <sub>2</sub> 導入後の真空度 P <sub>1</sub>	$1 \times 10^{-9} \sim 5 \times 10^{-8}$ Torr
	・プロセスガス圧力	0.6 (mTorr)
	③固定磁化層 107	Co 膜 (膜厚 2 nm)
	・ターゲット	Co (純度 3 N)
20	・プロセスガス	Ar
	・プロセスガス圧力	0.6 (mTorr)
	(成膜室 8)	
	反強磁性体層 108	Mn-Ir 膜 (膜厚 5 nm)
	・ターゲット	17 at% Ir-Mn (純度 3 N)
		+ Ir チップ (純度 3 N)
25	・プロセスガス	Ar
	・プロセスガス圧力	20 (mTorr)

以下に、本例の磁気抵抗効果膜の製造方法について、手順を追って説明する。  
括弧付き番号は、その手順を表す。

(A1) 基板(図1の101)を図2の装置を構成する第一ロード室1に導入後、第一ロード室1の内部空間を大気圧から $10^{-8}$ Torr台まで排気手段(不  
5 図示)を用いて減圧した。

(A2) 第一ロード室1の内部に配置された基板を、排気手段2aにより予め $10^{-10}$ Torr台の真空度まで減圧してある第二ロード室2に、搬送手段10を用いて第一ロード室1から移動させた。

(A3) 第二ロード室2の内部に配置された基板を、排気手段3aにより予め  
10  $10^{-11} \sim 10^{-12}$ Torr台の極高真空に内部空間を維持した前処理室3に、搬送手段11を用いて移動させた。その後、超高純度Arガスを用い所定の条件で発生させた誘導結合型プラズマにより、基板表面をドライクリーニングした。

(A4) 前処理室3から各成膜室5~8への基板の移動は、搬送室4に内蔵された搬送手段(不図示)にて行った。各成膜室5~8は予め $10^{-11} \sim 10^{-12}$ Torr台の極高真空に内部空間を維持した。また、搬送室4も到達真空度  
15  $10^{-11}$ Torr台であり、内蔵した搬送手段が動作している際も真空度が $10^{-10}$ Torr台以上まで上昇しない搬送手段(特願平10-296666号公報に開示された超高真空対応搬送ロボット)を用いた。

(A5) 基板101上に下地層102としてTa膜(5nm)を形成し、基体  
20 100とした。その手順を次の(A5-1)~(A5-4)に示す。

(A5-1) ゲートバルブ3bを開け、搬送室4に内蔵された搬送手段により前処理室3から基板を取り出し、3bを閉じた後、5bを開け、成膜室5へ移動させた。その後、ゲートバルブ5bを閉じた。基板を設置した状態でも、成膜室5の真空度は $10^{-11} \sim 10^{-12}$ Torr台の極高真空を維持させた。

25 (A5-2) 次に、成膜条件のプロセスガス圧(表1)になるまで超高純度のArガスを成膜室5に導入した。

(A5-3) カソードに所定の電力を印加してTaターゲットをスパッタリングした。まず一定時間のプレスパッタを行った後、基板表面を覆うシャッターを所定の時間開くことにより基板上に厚さ5nmのTa膜を形成した。Ta膜の厚さ

は、所定時間経過後にシャッターを閉じることにより制御した。

(A5-4) 次に、電力を落とし放電を終了させた後、Arガスの供給を停止し、成膜室5の内部空間を $10^{-11}$ Torr台まで排気した。

(A6) 次に、Ta膜(下地層)102上に、第一の強磁性体層104として  
5 Ni-Fe膜(3nm)を形成した。その手順を次の(A6-1)~(A6-5)に示す。

(A6-1) Ta膜を形成後、ゲートバルブ5bを開け、搬送室4に内蔵された搬送手段により成膜室5から基板を取り出し、5bを閉じた後、6bを開け、成膜室6へ移動させた。その後、ゲートバルブ6bを閉じた。基板を設置した状態  
10 でも、成膜室6の真空度は $10^{-11}$ ~ $10^{-12}$ Torr台の極高真空を維持させた。

(A6-2) バリアブルリークバルブ(不図示)を介して成膜室6の内部空間に酸素を導入し、所定の真空度P1( $1 \times 10^{-9}$ Torr~ $5 \times 10^{-8}$ Torrの一定圧力)になるように調節した。

15 (A6-3) 次に、成膜条件のプロセスガス圧(表1)になるまで超高純度のArガスを成膜室6に導入した。従って、(Ar+O<sub>2</sub>)の真空度がプロセスガス圧となる。

(A6-4) カソードに所定の電力を印加して(Ni-Fe)ターゲットをスパッタリングした。まず一定時間のプレスパッタを行った後、基板表面を覆うシャ  
20 ッターを所定の時間開くことによりTa膜上に厚さ3nmのNi-Fe膜を形成した。Ni-Fe膜の厚さは、所定時間経過後にシャッターを閉じることにより制御した。

(A6-5) 次に、電力を落とし放電を終了させた後、Arガス及びO<sub>2</sub>ガスの供給を停止し、成膜室6の内部空間を $10^{-11}$ Torr台まで排気した。

25 (A7) 次に、Ni-Fe膜(第一の強磁性体層)104上に第二の強磁性体層105としてCo膜(1nm)を、その上に非磁性体層106としてCu膜(2.5nm)を、更にその上に固定磁化層107としてCo膜(2nm)を形成した。その手順を次の(A7-1)~(A7-5)に示す。

(A7-1) Ni-Fe膜104を形成後、ゲートバルブ6bを開け、搬送室4

に内蔵された搬送手段により成膜室6から基板を取り出し、6bを閉じた後、7bを開け、成膜室7へ移動させた。その後、ゲートバルブ7bを閉じた。基板を設置した状態でも、成膜室7の真空度は $10^{-11} \sim 10^{-12}$ Torr台の極高真空を維持させた。

- 5 (A7-2) バリアブルリークバルブ(不図示)を介して成膜室7の内部空間に酸素を導入し、所定の真空度P1( $1 \times 10^{-9}$ Torr $\sim 5 \times 10^{-8}$ Torrの一定圧力)になるように調節した。

(A7-3) 次に、成膜条件のプロセスガス圧(表1)になるまで超高純度のArガスを成膜室7に導入した。従って、(Ar+O<sub>2</sub>)の真空度がプロセスガス圧となる。

10

(A7-4-1) 2つのカソードに所定の電力を印加してCoターゲットとCuターゲットをスパッタリングした。まず一定時間のプレスパッタを行った後、基板表面を覆うシャッターを所定の時間開くことによりNi-Fe膜104上に厚さ1nmのCo膜(第二の強磁性体層)105を形成した。Co膜の厚さは、所

15

定時間経過後にシャッターを閉じることにより制御した。

(A7-4-2) 成膜室7に内蔵された搬送手段により、Co膜(第二の強磁性体層)105を形成した基板をCuターゲット側に移動させた後、基板表面を覆うシャッターを所定の時間開くことによりCo膜105上に厚さ2.5nmのCu膜(非磁性体層)106を形成した。Cu膜の厚さは、所定時間経過後にシ

20

ャッターを閉じることにより制御した。

(A7-4-3) 次に、成膜室7に導入していたO<sub>2</sub>ガスの供給を停止し、Arの真空度がプロセスガス圧となるように変更した。成膜室7に内蔵された搬送手段により、Cu膜(非磁性体層)106を形成した基板をCoターゲット側に再度移動させた後、基板表面を覆うシャッターを所定の時間開くことによりCu膜

25

106上に厚さ2nmのCo膜(固定磁化層)107を形成した。Co膜の厚さは、所定時間経過後にシャッターを閉じることにより制御した。

(A7-5) 次に、電力を落とし放電を終了させた後、Arガスの供給を停止し、成膜室7の内部空間を $10^{-11}$ Torr台まで排気した。

(A8) 次に、Co膜(固定磁化層)107上に反強磁性体層108としてMn

- I r 膜 (5 nm) を形成した。その手順を次の (A 8-1) ~ (A 8-5) に示す。

(A 8-1) ゲートバルブ 7 b を開け、搬送室 4 に内蔵された搬送手段により成膜室 7 から基板を取り出し、7 b を閉じた後、8 b を開け、成膜室 8 へ移動させた。その後、ゲートバルブ 8 b を閉じた。基板を設置した状態でも、成膜室 8 の真空度は  $10^{-11} \sim 10^{-12}$  Torr 台の極高真空を維持させた。

(A 8-2) 次に、成膜条件のプロセスガス圧 (表 1) になるまで超高純度の Ar ガスを成膜室 8 に導入した。

(A 8-3) カソードに所定の電力を印加して Mn-I r ターゲットをスパッタリングした。まず一定時間のプレスパッタを行った後、基板表面を覆うシャッターを所定の時間開くことにより Co 膜 (固定磁化層) 107 上に厚さ 5 nm の Mn-I r 膜 108 を形成した。Mn-I r 膜の厚さは、所定時間経過後にシャッターを閉じるにより制御した。

(A 8-4) 次に、電力を落とし放電を終了させた後、Ar ガスの供給を停止し、成膜室 8 の内部空間を  $10^{-11}$  Torr 台まで排気した。

(A 9) 次に、Mn-I r 膜 (反強磁性体層) 108 上に保護層 109 として Ta 膜 (5 nm) を形成した。その際の成膜手順は、成膜室 8 から成膜室 5 へ基板を移動させる以外は上記 (A 5) と同様とした。

(A 10) 最後に、保護層 (Ta 膜) 109 の形成を終えた基板を、成膜室 5 → 前処理室 3 → 第二ロード室 2 → 第一ロード室 1 の順に移動させることにより、本例に係る積層構造を備えた磁気抵抗素子を製造装置内から取り出した。

上記工程 (A 1) ~ (A 10) により本例に係る磁気抵抗効果膜を形成した。その際、上記工程 (A 6) 及び (A 7) において酸素を導入した際の真空度 P 1 ( $1 \times 10^{-9}$  Torr ~  $5 \times 10^{-8}$  Torr の一定圧力) を変更することにより、P 1 の異なる磁気抵抗効果膜を作製した。以下では、本例で作製した磁気抵抗効果膜を試料  $\alpha$  と呼ぶ。

(比較例 1)

本例では、実施例 1 の製造工程のうち工程 (A 6) 及び (A 7) において酸素を導入せず Ar ガスのみ用いる、すなわち (Ar + O<sub>2</sub>) 混合ガスに代えて Ar

ガスを用いて第一の強磁性体層 102 / 第二の強磁性体層 103 / 非磁性体層 104 を形成し、実施例 1 と同様の積層構造からなる磁気抵抗効果膜を作製した点が実施例 1 と異なる。他の点は、実施例 1 と同様とした。以下では、本例で作製した磁気抵抗効果膜を比較試料  $\beta 1$  と呼ぶ。

5 (比較例 2)

本例では、比較例 1 と同様に磁気抵抗効果膜を作製する際に、製造装置を構成する各成膜室内及び搬送室内の到達真空度  $P 2$  を  $10^{-10}$  Torr 台  $\sim 10^{-7}$  Torr 台の範囲にある一定圧力とし、実施例 1 と同様の積層構造からなる磁気抵抗効果膜を作製した。他の点は、比較例 1 と同様とした。以下では、本例で作製した磁気抵抗効果膜を比較試料  $\beta 2$  と呼ぶ。

図 3 は、実施例 1 の工程 (A 6) 及び (A 7) において酸素を導入した際の真空度  $P 1$  と作製した磁気抵抗効果膜の磁気抵抗変化率 (MR 比) との関係を示すグラフであり、その結果を ● 印で示した。また図 3 には、比較のために、比較試料  $\beta 1$  の結果 (○ 印) と比較試料  $\beta 2$  の結果 (◇ 印) も併せて示した。この場合の横軸は、各成膜室内及び搬送室内の到達真空度  $P 2$  を表す。図 4 は、酸素を導入した際の真空度  $P 1$  と作製した磁気抵抗効果膜の比抵抗及び磁気抵抗変化率 (MR 比) との関係を示すグラフである。但し、図 4 に示した MR 比は図 3 と同じものである。図 5 は、作製した磁気抵抗効果膜の X 線回折プロファイルである。

20 図 3 から、以下の実験結果が得られた。

(a) 従来例に相当する比較試料  $\beta 2$  (◇ 印) では成膜室などの到達真空度  $P 2$  が下がるにつれて MR 比が増加傾向を示し、 $P 2$  を  $10^{-11}$  Torr 台とした比較試料  $\beta 1$  (● 印) では約 10% の MR 比が得られる。

(b) 本発明に係る試料  $\alpha$  では、酸素を導入した際の真空度  $P 1$  が高くなると、 $P 1$  のある特定範囲において MR 比が向上する。

(c) すなわち、試料  $\alpha$  の製造条件のうち、自由磁化層 (第一の強磁性体層、第二の強磁性体層) 及び非磁性体層をスパッタ法により成膜する工程において、酸素を導入した際の真空度  $P 1$  が  $3 \times 10^{-9}$  Torr 以上  $1 \times 10^{-8}$  Torr 以下の一定圧力範囲にあるとき、従来例における MR 比の最大値 (試料  $\beta 1$  の場合)

を越える優れたMR比を有する磁気抵抗素子が得られる。

一方、図4より以下の点が明らかとなった。

比抵抗 $\rho_s$ はP1が $5 \times 10^{-8}$  Torrの時のみ増加し、他のP1領域では、殆ど変化がなく比較試料 $\beta 1$ の結果(○印)と同程度の値であった。これに対し  
5 て抵抗変化量 $\Delta\rho$ は、P1が $3 \times 10^{-9}$  Torr $\sim 1 \times 10^{-8}$  Torrの範囲において比較試料 $\beta 1$ の結果(○印)より大きくなり、 $5 \times 10^{-9}$  Torrの時に極大を示した。すなわち図3により明らかとなったMR比の向上は、 $\Delta\rho$ の増加に伴う向上であることが明らかとなった。また、X線回折法によりP1を変化させた試料を構成する膜の結晶構造を調べた結果(図5)より、 $2\theta = 52$   
10 (deg)付近に観測されるfcc(111)のピーク強度は、P1が $3 \times 10^{-9}$  Torr以上の場合に減少傾向となったが、それ以下の真空度では、比較試料 $\beta 1$ とほぼ同様のピーク強度を示しており、酸素添加による結晶性の劣化は見られない。また、作製した試料(P1= $5 \times 10^{-9}$  Torr)と比較試料 $\beta 1$ の膜の表面粗さをAFMで評価した結果、前者のRaが1.38であるのに対し  
15 て、後者のRaは1.78であった。この結果より、膜中に適度な量の酸素が取り込まれることにより、膜の表面粗さが低減されることが明らかとなった。このことは、積層構造の界面の平坦性が改善されたことを示唆している。

従って、少なくとも第一の強磁性体層、第二の強磁性体層及び非磁性体層を成膜する際に、真空度P1が $3 \times 10^{-9}$  Torr以上 $1 \times 10^{-8}$  Torr以下となる  
20 量の酸素ガスと、Arガスとを用いて各層を形成することにより、膜中に適度な酸素が取り込まれる。その結果、膜の良好な結晶性は維持しながら、積層構造の界面の平坦性が改善されるので、MR比の増大効果が得られたと考えられる。

なお、本例では、図1(a)の積層構造からなる磁気抵抗効果膜(固定磁化層上に反強磁性体層が積層される場合:トップスピバルブ型)に本発明に係る製  
25 造方法を適用した場合について詳述したが、逆の層構成すなわち図1(b)に示す積層構造(反強磁性体層上に固定磁化層が積層される場合:ボトムスピバルブ型)でも上記効果が得られることが確認された。但し、図1(b)の積層構造とした場合には、下地層102として例えばTa膜上に(Ni-Fe)膜を積層したものが好適に用いられる。



(実施例2)

本例では、次の2点を変更して実施例1と同様の積層構造 [図1(a) : トップスピバルブ型] からなる磁気抵抗効果膜を、実施例1と同様に図2の成膜装置を用いて作製した。

- 5 ①実施例1の製造工程のうち工程(6)及び(7)において酸素を導入せず Ar ガスのみ用いる、すなわち (Ar + O<sub>2</sub>) 混合ガスに代えて Ar ガスを用いて、第一の強磁性体層 (Ni - Fe 膜) 104 / 第二の強磁性体層 (Co 膜) 105 / 非磁性体層 (Cu 膜) 106 を形成した。

- 10 ②積層構造をなす非磁性体層 (Cu 膜) 106 の上下界面、すなわち自由磁化層をなす第二の強磁性体層 (Co 膜) 105 の表面及び非磁性体層 (Cu 膜) 106 の表面、あるいはいずれか片方の表面、を所定の酸素雰囲気中に暴露した。その際、暴露量を 1 L 以上 200 L 以下の範囲で変化させた。ここで、1 L = 1 × 10<sup>-6</sup> Torr / sec (L はラングミュア単位) である。

他の点は、実施例1と同様として磁気抵抗効果膜を作製した。

- 15 表2には、本例に係る磁気抵抗効果膜を製造する際の成膜条件を示した。

(表2)

項目	設定値
20 <クリーニング処理条件>	
・プロセスガス	Ar
・Ar ガス中の不純物濃度	1 (ppb) 以下
・プロセスガス圧力	3 (mTorr)
・基板ホルダーの温度制御	少なくとも基板ホルダーを水冷
25 <共通の成膜処理条件>	
・成膜方法	平行平板型スパッタリング法
・基体表面の保持温度	20℃ (基板ホルダーを水冷)
・プロセスガス	Ar、(Ar + O <sub>2</sub> )

	・ Ar ガス中の不純物濃度	1 (ppb) 以下
	・ 各室の到達真空度 (成膜室 5)	$10^{-11} \sim 10^{-12}$ Torr
5	下地層 102 及び保護層 109 ・ ターゲット ・ プロセスガス ・ プロセスガス圧力 (成膜室 6)	Ta 膜 (膜厚 5 nm) Ta (純度 4N) Ar 1 (mTorr)
10	第一の強磁性体層 104 ・ ターゲット ・ プロセスガス ・ プロセスガス圧力 (成膜室 7)	Ni-Fe 膜 (膜厚 3 nm) 78.5 wt% Ni-Fe (純度 4N) Ar 0.75 (mTorr)
15	① 第二の強磁性体層 105 ・ ターゲット ・ プロセスガス ・ プロセスガス圧力	Co 膜 (膜厚 1 nm) Co (純度 3N) Ar 0.6 (mTorr)
20	①' 酸素暴露 (Co 膜) ・ プロセスガス ・ O <sub>2</sub> 暴露時の真空度 P3 ・ O <sub>2</sub> 暴露時間 ・ O <sub>2</sub> 暴露量	O <sub>2</sub> $2 \times 10^{-9} \sim 3.5 \times 10^{-7}$ Torr 10 分間 1 L ~ 200 L
25	② 非磁性体層 106 ・ ターゲット ・ プロセスガス ・ プロセスガス圧力 ②' 酸素暴露 (Cu 膜) ・ プロセスガス	Cu 膜 (膜厚 2.5 nm) Cu (純度 6N) Ar 0.6 (mTorr) O <sub>2</sub>

	・ O <sub>2</sub> 暴露時の真空度 P 3	$2 \times 10^{-9} \sim 3.5 \times 10^{-7} \text{ Torr}$
	・ O <sub>2</sub> 暴露時間	10分間
	・ O <sub>2</sub> 暴露量	1 L ~ 200 L
	③固定磁化層 107	Co膜 (膜厚 2 nm)
5	・ ターゲット	Co (純度 3 N)
	・ プロセスガス	Ar
	・ プロセスガス圧力 (成膜室 8)	0.6 (m Torr)
	反強磁性体層 108	Mn-Ir膜 (膜厚 5 nm)
10	・ ターゲット	17 at% Ir-Mn (純度 3 N) + Irチップ (純度 3 N)
	・ プロセスガス	Ar
	・ プロセスガス圧力	20 (m Torr)

15 以下に、本例の磁気抵抗効果膜の製造方法について、手順を追って説明する。  
括弧付き番号は、その手順を表す。

(B1) ~ (B5) 実施例1の工程(A1) ~ (A5)と同様の工程を行い、所定の基板101上に下地層102としてTa膜(5nm)を形成し、基体100とした。

20 (B6) 次に、Ta膜(下地層)102上に、第一の強磁性体層104としてNi-Fe膜(3nm)を形成した。その手順を次の(B6-1) ~ (B6-4)に示す。

25 (B6-1) Ta膜102を形成後、ゲートバルブ5bを開け、搬送室4に内蔵された搬送手段により成膜室5から基板を取り出し、5bを閉じた後、6bを開け、成膜室6へ移動させた。その後、ゲートバルブ6bを閉じた。基板を設置した状態でも、成膜室6の真空度は $10^{-11} \sim 10^{-12} \text{ Torr}$ 台の極高真空を維持させた。

(B6-2) 成膜条件のプロセスガス圧(表2)になるまで超高純度のArガスを成膜室6に導入した。

(B 6-3) カソードに所定の電力を印加して (Ni-Fe) ターゲットをスパッタリングした。まず一定時間のプレスパッタを行った後、基板表面を覆うシャッターを所定の時間開くことにより Ta 膜 102 上に厚さ 3 nm の Ni-Fe 膜 104 を形成した。Ni-Fe 膜の厚さは、所定時間経過後にシャッターを閉じ

5 5

(B 6-4) 次に、電力を落とし放電を終了させた後、Ar ガスの供給を停止し、成膜室 6 の内部空間を  $10^{-11}$  Torr 台まで排気した。

(B 7) 次に、Ni-Fe 膜 (第一の強磁性体層) 104 上に第二の強磁性体層 105 として Co 膜 (1 nm) を、その上に非磁性体層 106 として Cu 膜

10 (2.5 nm) を、更にその上に固定磁化層 107 として Co 膜 (2 nm) を形成した。その手順を次の (B 7-1) ~ (B 7-5) に示す。

(B 7-1) Ni-Fe 膜 104 を形成後、ゲートバルブ 6b を開け、搬送室 4 に内蔵された搬送手段により成膜室 6 から基板を取り出し、6b を閉じた後、7b を開け、成膜室 7 へ移動させた。その後、ゲートバルブ 7b を閉じた。基板

15 を設置した状態でも、成膜室 7 の真空度は  $10^{-11}$  ~  $10^{-12}$  Torr 台の極高真空を維持させた。

(B 7-2) 成膜条件のプロセスガス圧 (表 2) になるまで超高純度の Ar ガスを成膜室 7 に導入した。

(B 7-4-1) カソードに所定の電力を印加して Co ターゲットをスパッタリングした。まず一定時間のプレスパッタを行った後、基板表面を覆うシャッターを所定の時間開くことにより Ni-Fe 膜 104 上に厚さ 1 nm の Co 膜 (第二の強磁性体層) 105 を形成した。Co 膜の厚さは、所定時間経過後にシャッターを閉じることにより制御した。

20

(B 7-4-2) Co 膜 (第二の強磁性体層) 105 を成膜後、放電を停止し

25 Ar ガスを遮断した。その後、バリアブルリークバルブ (不図示) を介して成膜室 7 の内部空間に酸素を導入し、所定の真空度 P3 ( $2 \times 10^{-9}$  ~  $3.5 \times 10^{-7}$  Torr の一定圧力) になるように調節した。そして一定時間 (10 分) そのまま保持し、Co 膜 105 の表面を酸素雰囲気暴露した。この操作によって、Co 膜 105 の暴露量を 1 L ~ 200 L の範囲で変えた。

(B7-4-3) 一定時間経過後に酸素を遮断してから、成膜室7に内蔵された搬送手段により、Cu膜105を形成した基板をCuターゲット側に移動させた。その後、成膜室7の内部空間に再びArガスを導入し、カソードに所定の電力を印加してCuターゲットをスパッタリングした。基板表面を覆うシャッターを所定の時間開くことによりCu膜105上に厚さ2.5nmのCu膜(非磁性体層)106を形成した。Cu膜の厚さは、所定時間経過後にシャッターを閉じることにより制御した。

(B7-4-4) Cu膜(非磁性体層)106を成膜後、放電を停止しArガスを遮断した。その後、バリアブルリークバルブ(不図示)を介して成膜室7の内部空間に酸素を導入し、所定の真空度P3( $2 \times 10^{-9} \sim 3.5 \times 10^{-7}$  Torrの一定圧力)になるように調節した。そして一定時間(10分)そのまま保持し、Cu膜106の表面を酸素雰囲気暴露した。この操作によって、Cu膜106の暴露量を1L~200Lの範囲で変えた。

(B7-4-5) 一定時間経過後に酸素を遮断してから、成膜室7に内蔵された搬送手段により、Cu膜(非磁性体層)106を形成した基板をCuターゲット側に移動させた。その後、成膜室7の内部空間に再びArガスを導入し、カソードに所定の電力を印加してCuターゲットをスパッタリングした。基板表面を覆うシャッターを所定の時間開くことによりCu膜106上に厚さ2nmのCu膜(固定磁化層)107を形成した。Cu膜の厚さは、所定時間経過後にシャッターを閉じることにより制御した。

(B7-5) 次に、電力を落とし放電を終了させた後、Arガスの供給を停止し、成膜室7の内部空間を $10^{-11}$  Torr台まで排気した。

(B8)~(B9) 実施例1の工程(A8)~(A9)と同様の工程を行い、Cu膜(固定磁化層)107上に反強磁性体層108としてMn-Ir膜(5nm)、保護層109としてTa膜(5nm)を順次形成した。

(B10) 実施例1の工程(A10)と同様の工程を行い、本例に係る積層構造を備えた磁気抵抗効果膜を製造装置内から取り出した。

上記工程(B1)~(B10)により、本例に係る磁気抵抗効果膜を形成した。その際、上記工程(B7)においてCu膜(非磁性体層)106の上下界面

すなわちC o膜（第二の強磁性体層）105及びCu膜（非磁性体層）106の各表面を酸素雰囲気暴露した際の真空度P3（ $2 \times 10^{-9} \sim 3.5 \times 10^{-7}$  Torrの一定圧力）を変更することにより、暴露量の異なる磁気抵抗効果膜を作製した。以下では、Cu膜（非磁性体層）106の上下界面とも酸素雰囲気暴露して作製した磁気抵抗効果膜を試料γ1と呼ぶ。

（実施例3）

本例では、実施例2の工程（B7）において非磁性体層（Cu膜）106の上下界面すなわち第二の強磁性体層（Co膜）105及び非磁性体層（Cu膜）106の各表面を酸素雰囲気暴露する代わりに、第二の強磁性体層（Co膜）105の表面のみ酸素雰囲気暴露して磁気抵抗効果膜を作製した点が実施例2と異なる。他の点は、実施例2と同様とした。以下では、第二の強磁性体層（Co）105の表面のみ酸素雰囲気暴露して作製した磁気抵抗効果膜を試料γ2と呼ぶ。

（実施例4）

本例では、実施例2の工程（B7）において非磁性体層（Cu膜）106の上下界面すなわち第二の強磁性体層（Co膜）105及び非磁性体層（Cu膜）106の各表面を酸素雰囲気暴露する代わりに、非磁性体層（Cu膜）106の表面のみ酸素雰囲気暴露して磁気抵抗効果膜を作製した点が実施例2と異なる。他の点は、実施例2と同様とした。以下では、非磁性体層（Cu膜）106の表面のみ酸素雰囲気暴露して作製した磁気抵抗効果膜を試料γ3と呼ぶ。

図6は、上記工程（B7）において第二の強磁性体層（Co膜）105及び／又は非磁性体層（Cu膜）106の表面を酸素雰囲気暴露した際の暴露量と作製した磁気抵抗効果膜のMR比との関係を示すグラフである。図6において、●印は第二の強磁性体層（Co膜）の上下界面とも酸素暴露した試料γ1（Co&Cuと表記）の場合、△印は第二の強磁性体層（Co層）の表面のみ酸素暴露した試料γ2（Coと表記）の場合、□印は非磁性体層（Cu層）の表面のみ酸素暴露した試料γ3（Cuと表記）の場合、を示す。なお、図6の中には、比較例1で作製した比較試料β1（○印）の結果（MR比=約10%）も示した。図7は、酸素暴露量と作製した磁気抵抗効果膜の比抵抗及び磁気抵抗変化率（MR

比)との関係を示すグラフである。但し、図7に示したMR比は図6と同じものである。

図6から、以下の実験結果が得られた。

5 (1) 試料 $\gamma$ 1と試料 $\gamma$ 2は、酸素暴露量が6L以上20L以下の範囲にあるとき、従来例におけるMR比の最大値(試料 $\beta$ 1の場合)を越える優れたMR比を有する磁気抵抗効果膜が作製できる。特に、酸素暴露量が20Lを越えると、MR比は著しく減少する。

10 (2) これに対して、試料 $\gamma$ 3は、酸素暴露量の増加には殆ど影響されず、いずれの酸素暴露量においても、MR比の最大値(試料 $\beta$ 1の場合)とほぼ同レベルのMR比を示した。

上記結果(1)及び(2)より、MR比の増大効果は、少なくとも第二の強磁性体層(Co膜)103の表面を酸素雰囲気暴露し、その暴露量を所定の範囲に限定することによって得られることが見出された。

一方、図7より以下の点が明らかとなった。

15 比抵抗 $\rho_s$ は、Co膜のみ暴露した場合及び両面(Co膜とCu膜の両面)を暴露した場合、暴露量が20Lを越えると急激に増加する。これとは対照的に、Cu膜のみ暴露した場合、 $\rho_s$ は暴露量に依存せずほぼ一定値をとる。

20 これに対して抵抗変化量 $\Delta\rho$ は、Co膜のみ暴露した場合及び両面(Co膜とCu膜の両面)を暴露した場合、暴露量が20Lを越えると急激に減少する。Cu膜のみ暴露した場合、 $\Delta\rho$ は暴露量に依存せずほぼ一定値であった。

25 従って、試料 $\gamma$ 1と試料 $\gamma$ 2のMR比が20Lを越える暴露量で急減したのは、Cu膜に比べてCo膜の方が酸素暴露の影響を強く受けたためと考えられる。また、試料 $\gamma$ 1と試料 $\gamma$ 2において、酸素暴露量が6L以上20L以下の範囲にあるとき、従来例(試料 $\beta$ 1の場合)を越える優れたMR比が得られた理由としては、次のように推測した。

強磁性体からなる2層間に、すなわち自由磁化層と固定磁化層との間に、局所的な強磁性的な結合が働くのは、界面の凹凸に局所的な磁極が誘起されるためである。界面を酸素に暴露することにより、酸素原子がこの凹凸部に吸着し、物理的な界面の平坦化の効果はないものの、局所的な磁極の誘起を抑制し、局所的な

強磁性的な結合を低減する効果があるものと考えられる。

なお、本例では、図1(a)の積層構造からなる磁気抵抗効果膜(固定磁化層上に反強磁性体層が積層される場合:トップスピバルブ型)に本発明に係る製造方法を適用した場合について詳述したが、逆の層構成すなわち図1(b)に示す積層構造(反強磁性体層上に固定磁化層が積層される場合:ボトムスピバルブ型)でも上記効果が得られることが確認された。すなわち、ボトムスピバルブ型の場合、少なくとも酸素に暴露されるべき界面は、固定磁化層107と非磁性体層106との界面すなわち固定磁化層107の表面である。但し、図1(b)の積層構造とした場合には、下地層102として例えばTa膜上に(Ni-Fe)膜を積層したものが好適に用いられる。

#### 産業上の利用可能性

以上説明したように、本発明に係る第一の製造方法によれば、少なくとも第一の強磁性体層、第二の強磁性体層及び非磁性体層を成膜する際に、真空度P1が $3 \times 10^{-9}$  Torr以上 $1 \times 10^{-8}$  Torr以下となる量の酸素ガスと、Arガスとを用いて各層を形成することにより、膜の良好な結晶性は維持しつつ、積層構造の界面の平坦性が改善されるので、従来より高いMR比を有する磁気抵抗効果膜が得られる。

また、本発明に係る第二の製造方法によれば、少なくとも自由磁化層をなす第二の強磁性体層の表面を酸素雰囲気暴露し、その暴露量を6L以上20L以下の範囲とすることで、従来より高いMR比を有する磁気抵抗効果膜の作製が可能となる。

本発明に係る磁気抵抗効果膜の製造方法を用いることで、さらに高記録密度化に対応可能なMRヘッドを安定して製造することができる。



## 請求の範囲

1. 所定の基体上に、自由磁化層、非磁性体層、固定磁化層及び反強磁性体層を順に又は逆に積層してなる磁気抵抗効果膜の製造方法は、

- 5 成膜室内に前記基体を配して、該成膜室内の到達真空度を $10^{-10}$  Torr 台以下とした後、該成膜室内に少なくとも酸素を含むガスaを導入し、該成膜室内の真空度を $3 \times 10^{-9}$  Torr以上 $1 \times 10^{-8}$  Torr以下の一定圧力に変更してから、次にArからなるガスbを導入し、前記ガスaと前記ガスbの混合ガスを用いて、所定のターゲットをスパッタリングすることにより、前記非磁性体層の下に位置する前記自由磁化層又は前記固定磁化層と該非磁性体層とを形成する工程、

を少なくとも有することを特徴とする磁気抵抗効果膜の製造方法。

2. 所定の基体上に、自由磁化層、非磁性体層、固定磁化層及び反強磁性体層を順に又は逆に積層してなる磁気抵抗効果膜の製造方法は、

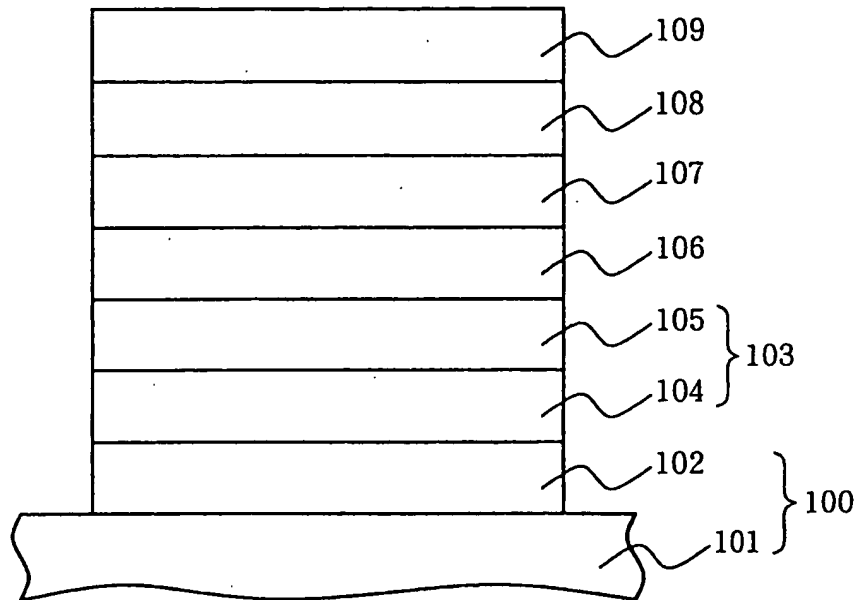
- 15 前記自由磁化層上に前記非磁性体層が積層される場合は該自由磁化層を形成後に、又は、前記固定磁化層上に前記非磁性体層が積層される場合は該固定磁化層を形成後に、成膜室内に少なくとも酸素を含むガスaを導入し、該非磁性体層の下に位置する該自由磁化層又は該固定磁化層の表面の暴露量が6 L以上20 L以下、但し1 L (ラングミュラー) =  $1 \times 10^{-6}$  Torr · sec、となるように、該自由磁化層又は該固定磁化層の表面を所定圧力の酸素雰囲気中に所定の時間暴露する工程、及び、

- 25 前記暴露後の成膜室内に、前記ガスaに代えてArからなるガスbを導入し、前記ガスbを用いて、所定のターゲットをスパッタリングすることにより、前記暴露後の前記自由磁化層又は前記固定磁化層の表面上に前記非磁性体層を形成する工程、

を少なくとも有することを特徴とする磁気抵抗効果膜の製造方法。

Fig. 1

(a)



(b)

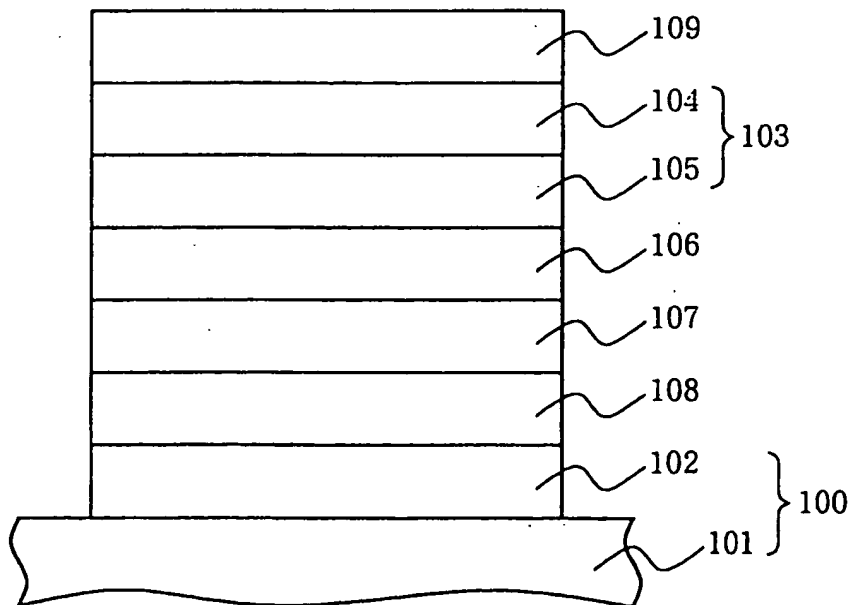


Fig. 2

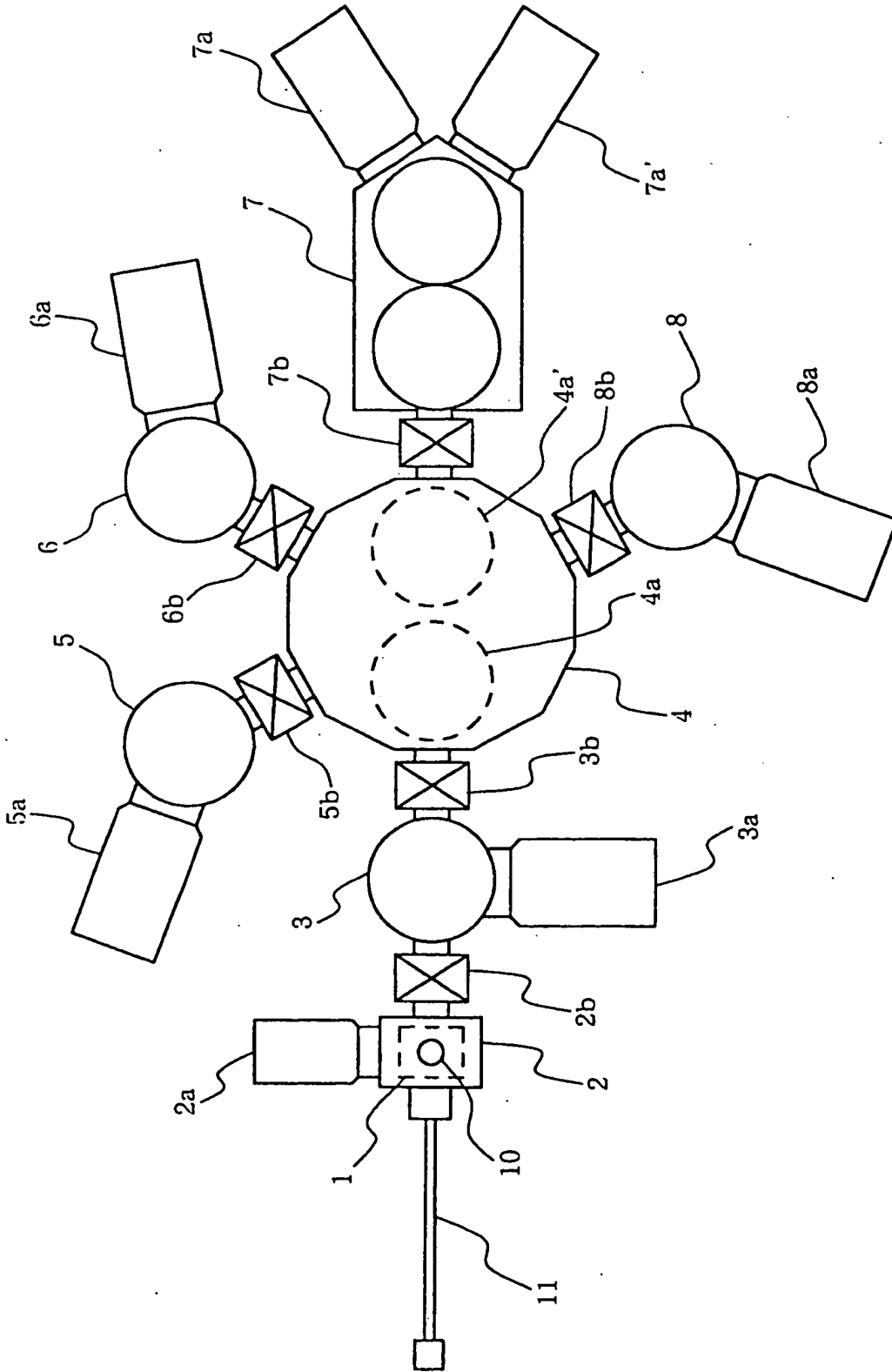
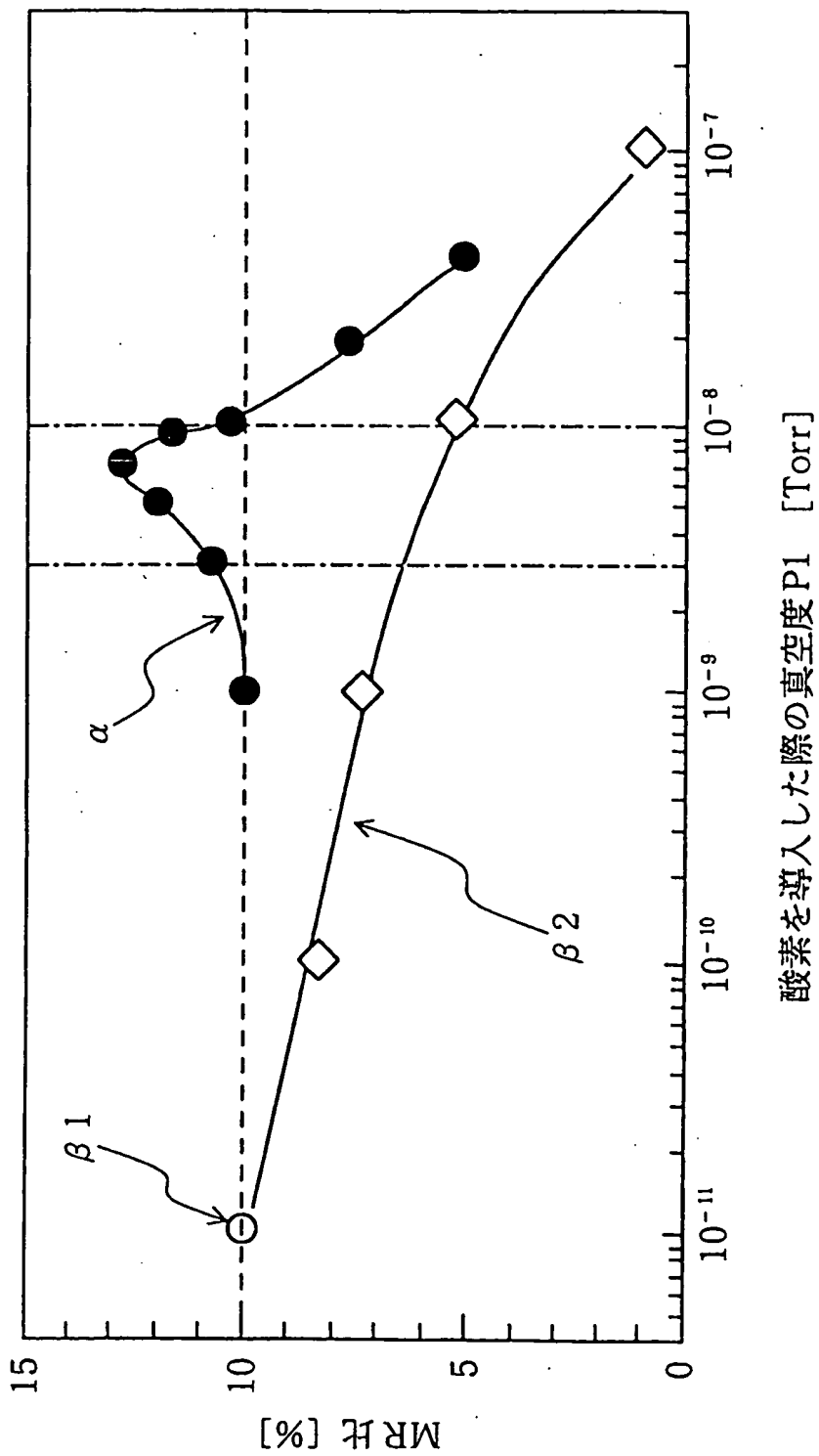


Fig. 3



酸素を導入した際の真空度 P1 [Torr]

Fig. 4

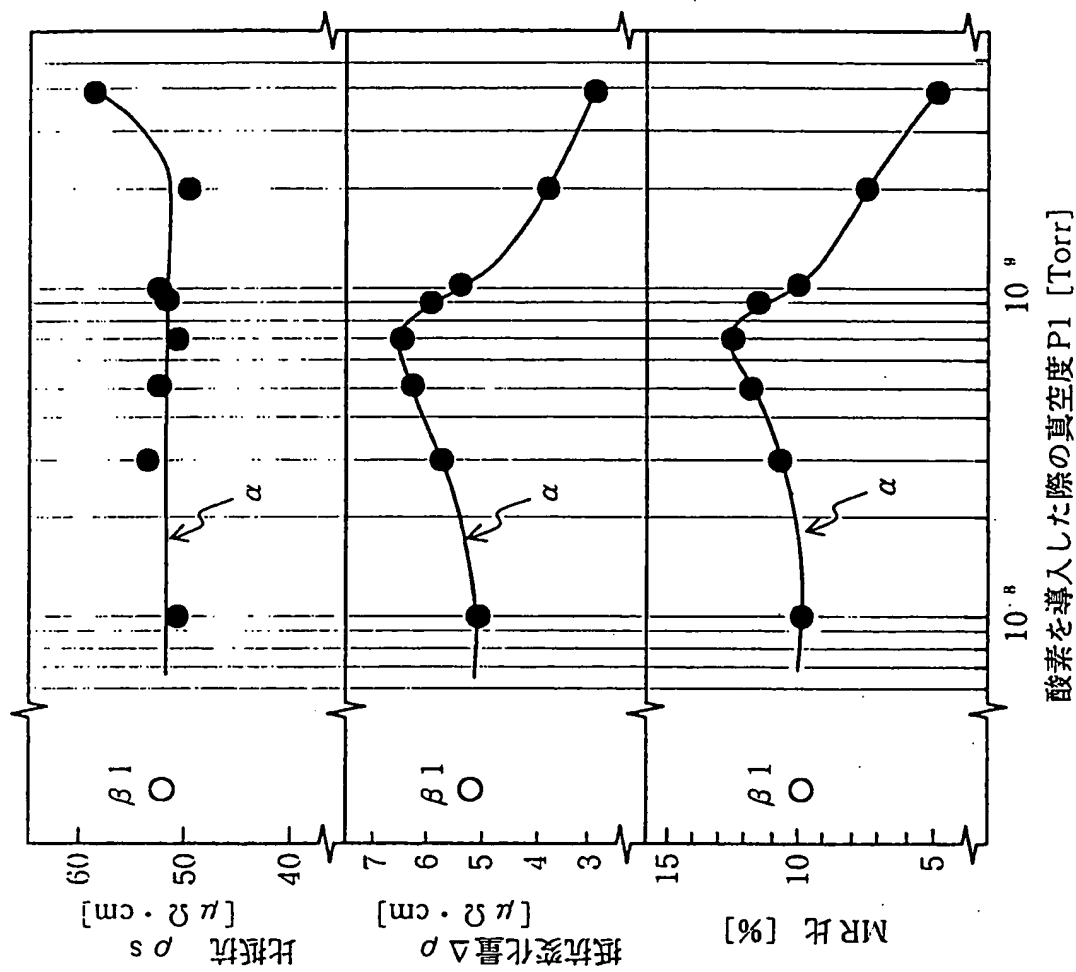
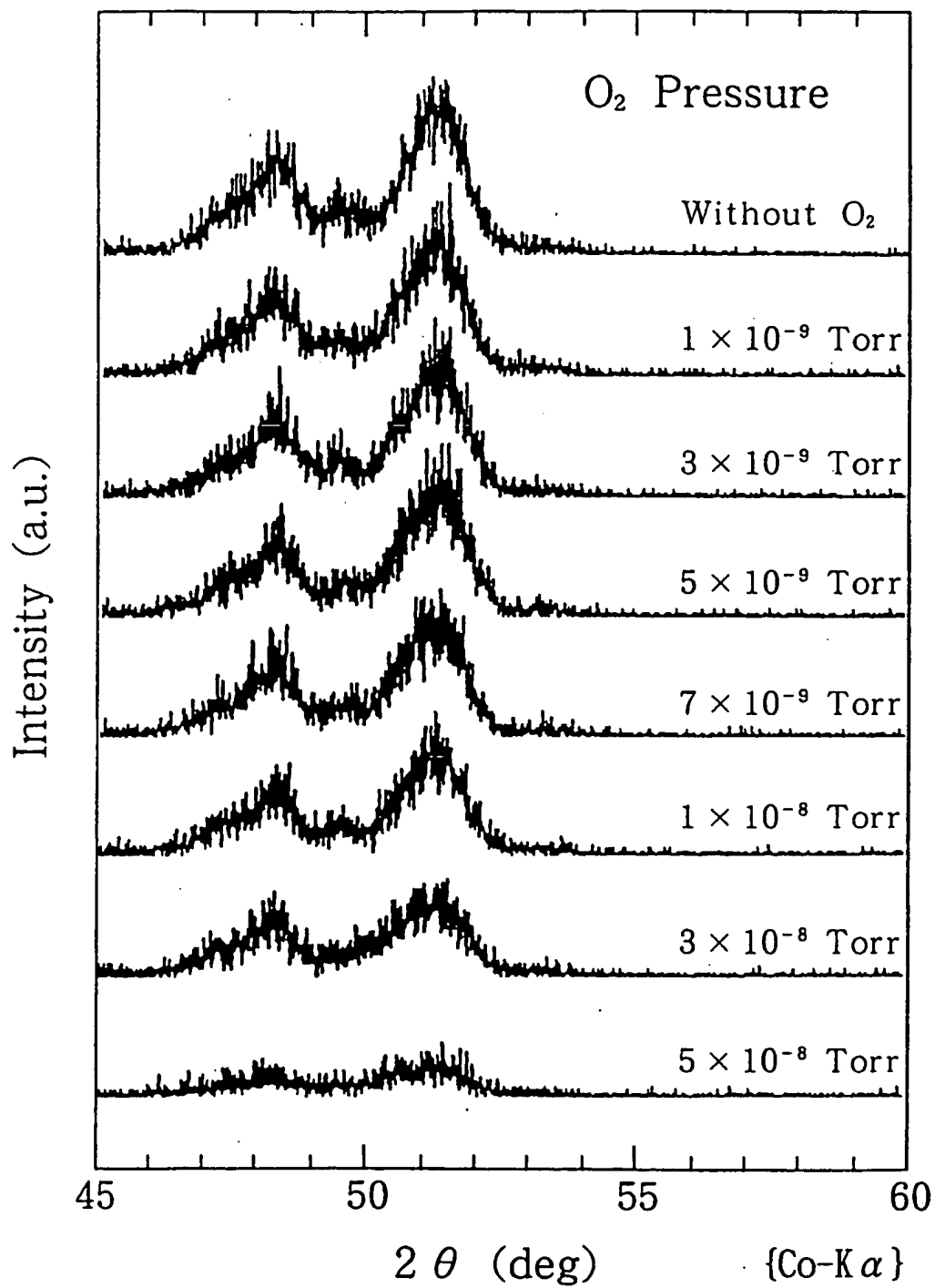


Fig. 5

5/7



BEST AVAILABLE COPY

Fig. 6

- $\beta$  1 (暴露なし)
- Co & Cu
- △ Coのみ
- Cuのみ

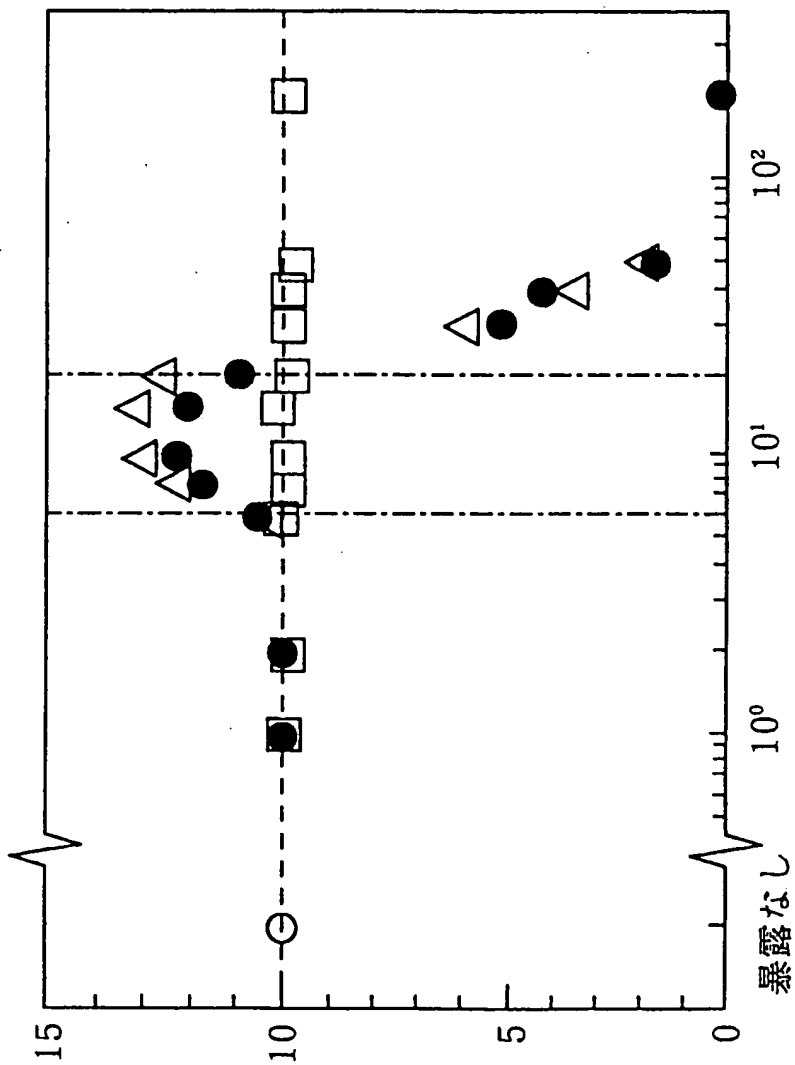
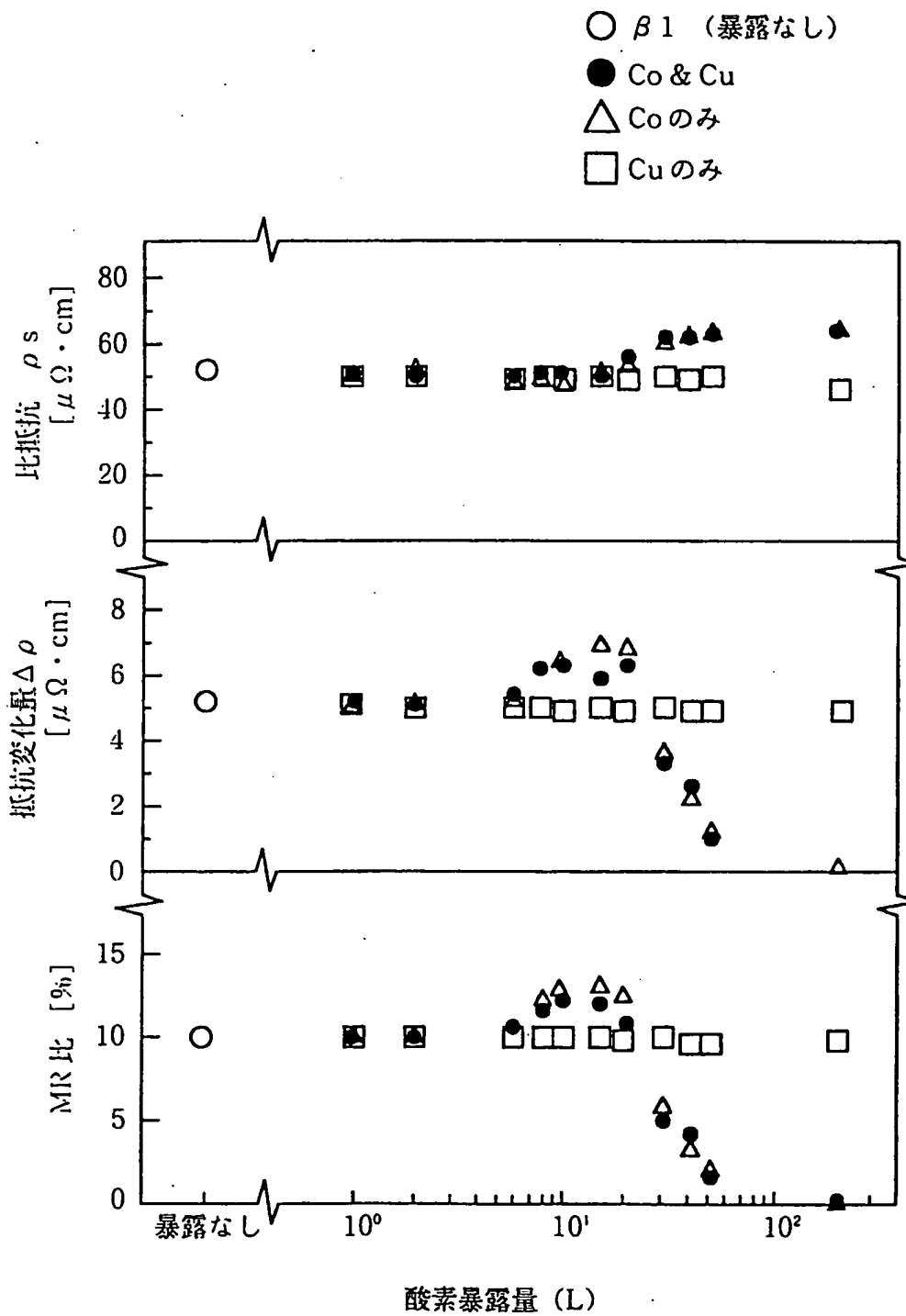


Fig. 7





## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/02148

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>6</sup> H01F41/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>6</sup> H01F41/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999  
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 10-270776, A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 9 October, 1998 (09. 10. 98) (Family: none)	1, 2

 Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

- \* Special categories of cited documents:
- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- \* & \* document member of the same patent family

 Date of the actual completion of the international search  
 26 July, 1999 (26. 07. 99)

 Date of mailing of the international search report  
 10 August, 1999 (10. 08. 99)

 Name and mailing address of the ISA/  
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl. H01F 41/18		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl. H01F 41/18		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-1999年 日本国実用新案登録公報 1996-1999年 日本国登録実用新案公報 1994-1999年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 10-270776, A (三洋電機株式会社), 9. 10 月. 1998 (09. 10. 98) (ファミリーなし)	1, 2
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 26. 07. 99	国際調査報告の発送日 10.08.99	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 大沢孝次 電話番号 03-3581-1101 内線 3520	SR 7924 印